

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-173083

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 25 D 11/26

識別記号

庁内整理番号

302

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号 特願平4-328249

(22)出願日 平成4年(1992)12月8日

(71)出願人 000006855

新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 木村 鈍一

光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

(72)発明者 林 正之

光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

(72)発明者 吉村 博文

光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

(74)代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プレス成形性の優れたチタン板及びその表面処理方法

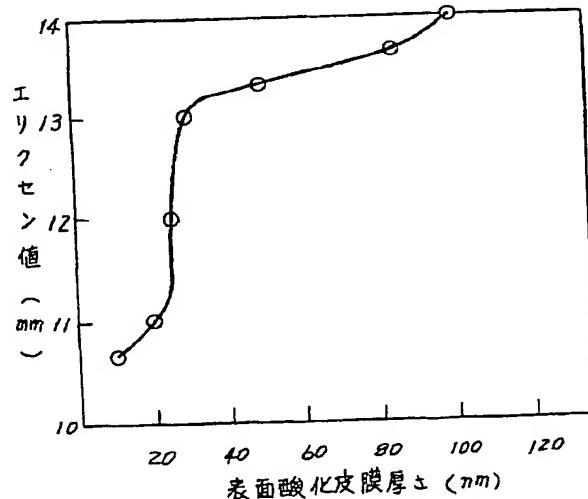
(57)【要約】

【目的】 チタン板の表面に酸化皮膜を生成させて、プレス成形性の優れたチタン板を得る。

【構成】 (1) チタン板を濃度1%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、 $40\text{ mA/cm}^2$ 以上の電流付加によって表面に25nm以上の酸化皮膜を生成させる。

(2) チタン板を濃度10%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、 $100\text{ mA/cm}^2$ 以上の電流を30秒以下付加することによって表面に25nm以上の酸化皮膜を生成させる。

(3) 表面に25~60nmの厚さの酸化皮膜を有するプレス成形性の優れたチタン板。



Best Available Copy

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン板の製造において、該チタン板をアルカリ溶質が重量%にて1%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、且つ該チタン板に $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流を付加することによって、板の表面に厚さ25nm以上の酸化皮膜を生成させることを特徴とするプレス成形性の優れたチタン板の表面処理方法。

【請求項2】 チタン板をアルカリ溶質が重量%にて10%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、且つ該チタン板に $10.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流を30秒以下付加することによって、板の表面に厚さ25nm以上の酸化皮膜を生成させることを特徴とする請求項1記載のプレス成形性の優れたチタン板の表面処理方法。

【請求項3】 表面に25~60nmの厚さの酸化皮膜を有することを特徴とするプレス成形性の優れたチタン板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、チタン板の表面に酸化皮膜を生成させることにより高深絞りプレス成形を可能とするチタン板及びその表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 チタンは、耐食性に優れ、特に海水に対しては全く腐食しない特性であることから、海水熱交換器等に使用されており、中でも板材はプレート式熱交換器に多く使用されている。このプレート式熱交換器は、伝熱効率を向上させるため、表面を凹凸形状にするためのプレス成形を行う。近年、より一層の伝熱効率向上のため、板厚の薄肉化、また表面凹凸の複雑化等のニーズにより、局部的なくびれ或いは割れ防止の観点から、より成形性の優れたものが要求されるようになってきた。

【0003】 プレス割れを防ぐためには、表面の潤滑を充分に行う必要がある。この点について、例えば特開昭63-174749号公報が開示されているが、該方法では潤滑剤キャリアの鉄、亜鉛合金層を形成させ、その後焼酸亜鉛処理して潤滑剤塗布といった多数の工程が必要である。また、チタン板の材質面からは、割れの原因のひとつに、チタンが六方晶であるが故の異方性がある。そのため、例えば、特開昭60-82227号公報には、通常の圧延方向と直角に圧延して、異方性を低減する方法がある。しかし、この方法では、コイル状に圧延した素材板を切断して、再度圧延するという極めて不効率な方法を取らざるを得ない。

【0004】 さらに、一般的に冷間加工性を向上させる方法として、大気加熱による酸化皮膜が工具との焼き付け防止に効果があるとの報告（塑性加工学会・第13回春季講演大会講演集の第143頁）がある。該報告は板及び線材を冷間加工で製造する上での途中工程における技術であり、その表面が最終製品表面とは必ずしも一致

しない。そのため、表面の不均一性等には特に言及されていない。つまり、大気のような気体雰囲気中の表面処理方法は表面の不均一性が問題となり、また、その制御は極めて困難である。従って、本発明のように均一に表面処理した表面がそのまま最終製品の表面になる場合には適用できない。さらに、該報告では、表面酸化皮膜の厚さとプレス成形性との関係には何ら言及されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、通常の方法で製造したチタン板に簡便な処理を施して、表面に酸化皮膜を生成させることによって、高深絞りプレス成形性を向上させることを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、チタン板のプレス成形性を向上させるために種々の検討を行った結果、以下の知見を見出した。

(1) プレス成形時にくびれ、割れが発生するのは、チタン板とプレス金型との潤滑不良により、変形が局部的に集中するためである。従って、材質的に成形性を向上させても割れ防止には限界がある。

(2) アルカリ溶液を用いれば、素材表面の汚れ、油脂等の除去を同時にを行い、且つ電流を加えることによって、均一にムラなく表面酸化皮膜を形成することが可能であり、プレス成形性の優れたチタン板が得られる。

(3) 比較的高濃度のアルカリ溶液を用いて、且つ高い電流密度を加えることによって、短時間に所定の表面酸化皮膜を形成することが可能である。

(4) 表面酸化皮膜の厚さが25nmから著しくプレス性が向上して、60nmになるとその効果が飽和する傾向である。

【0007】 本発明は、上記知見に基づいたものであり、その要旨とするところは以下の通りである。

(1) チタン板の製造において、該チタン板をアルカリ溶質が重量%にて1%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、且つ該チタン板に $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流を付加することによって板の表面に厚さ25nm以上の酸化皮膜を生成させることを特徴とするプレス成形性の優れたチタン板の表面処理方法。

(2) チタン板の製造において、該チタン板をアルカリ溶質が重量%にて10%以上のアルカリ溶液中に浸漬し、且つ該チタン板に $10.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の電流を30秒以下付加することによって、板の表面に厚さ25nm以上の酸化皮膜を生成させることを特徴とするプレス成形性の優れたチタン板の表面処理方法。

(3) 表面に25~60nmの厚さの酸化皮膜を有することを特徴とするプレス成形性の優れたチタン板。

なお、ここで言う酸化皮膜の厚さとは、表面の酸素富化層の内、酸素濃度が原子%にて2%以上含有する層の厚さと定めた。

Best Available Copy

## 【0008】

【作用】以下、本発明を詳細に説明する。対象となるチタン板は、工業用純チタンJIS1～3種相当の材料、またそれらにPdを添加した材料、或いはTi-3Al-2.5V, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al等の加工性の優れたチタン合金等、プレス成形に供されるあらゆる種類の材料である。また、製造履歴については特に限定されないが、従来の方法で製造された板に本発明を適用すればよい。

【0009】アルカリ溶液中の浸漬、且つチタン板の電流密度の条件については、所定の酸化皮膜厚さが得られる条件であればよい。ただし、アルカリ溶質については、水酸化ナトリウム等を用いればよく、その濃度は高い方が酸化皮膜が厚くなり、1%以上あれば25nmの酸化皮膜の付与が可能であり、プレス成形性が著しく向上する。溶液の温度は、常温でも60°C等の温度域でもその効果は同じで、特に限定されない。また電流密度に関しては、40mA/cm<sup>2</sup>未満では目的とする厚さの酸化皮膜を形成するために相当な長時間を要し工業的に問題がある。酸化皮膜が厚い程、その潤滑効果は向上するのであるが、厚すぎると、外見上、またプレス加工表面に光沢ムラが生じるため、400mA/cm<sup>2</sup>以下が望ましい。保持時間については、少なくとも5秒以上が望ましい。

【0010】上記範囲の処理にて、プレス性はかなり向上するが、工業的観点から、より短時間処理が望まし

い。従って、アルカリ溶液の濃度及び電流密度を検討した結果、アルカリ溶液の濃度が10%以上で且つ電流密度が100mA/cm<sup>2</sup>以上であれば、30秒以下の時間でも所定の酸化皮膜が生成できることがわかった。必要以上にアルカリ溶液の高濃度化、また高い電流密度は製造コストの観点から工業的に望ましくなく、そのためアルカリ溶液の濃度は50%以下及び電流密度は300mA/cm<sup>2</sup>以下が望ましい。

【0011】表面の酸化皮膜厚さについては、25mm未満ではプレス成形性が向上せず、25mmから著しく向上するので、25mm以上とした。酸化皮膜が厚くなるほどプレス成形性は向上するのでその上限は特に限定されないが、60mmからその効果は飽和する傾向がある。

## 【0012】

【実施例】工業用純チタンJIS1種相当の板厚0.5mmの材料を用いて、水酸化ナトリウム溶液中にて種々の電流を加えて酸化皮膜を生成させた後、プレス成形性をエリクセン試験法(JIS-B法)によって評価した。その結果を表1に示す。また、これらの結果から、表面酸化皮膜とエリクセン値との関係を図1に示す。表1から、表面皮膜厚さが25mm以上になるとエリクセン値が格段に向上することがわかる。

## 【0013】

## 【表1】

区分	請求項番号	アルカリ電解条件			酸化皮膜厚さ (mm)	エリクセン値 (mm)
		濃度 (%)	電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	時間 (秒)		
本発明例	1	1.0	40	120	25	12.0
	2	2.5	70	20	25	13.0
	(1) 3	2.5	150	40	40	13.1
	4	5.0	40	60	40	13.1
	5	5.0	120	30	30	13.0
	6	5.0	240	20	60	13.4
(2)	7	10.0	100	25	50	13.2
	8	12.0	200	5	60	13.1
	9	20.0	300	3	85	13.8
比較例	10	0.8	80	20	20	11.0
	11	2.5	40	10	20	11.0
	12	なし			10	10.8

## 【0014】

【発明の効果】本発明によれば、従来の製造法に簡便な処理を付与するのみでプレス成形性が格段に向上し、従来できなかった複雑形状のプレス加工が可能となり、そ

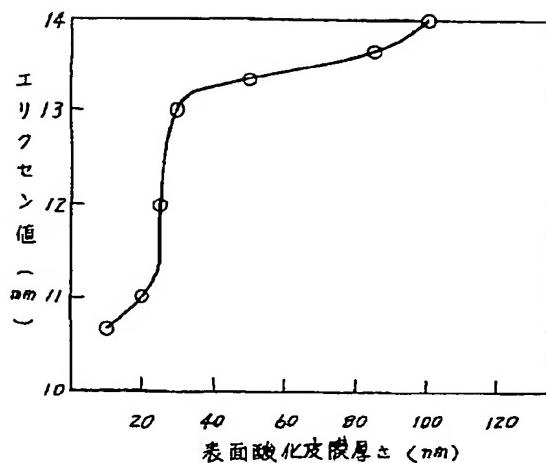
の工業的効果は著しい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理により酸化皮膜を生成した材料のエリクセン試験によるプレス性評価結果の図表である。

Best Available Copy

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 草野 昭彦  
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

(72)発明者 德野 清則  
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

(72)発明者 西嶋 知裕  
光市大字島田3434番地 新日本製鐵株式会  
社光製鐵所内

Best Available Copy